

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2000年10月18日

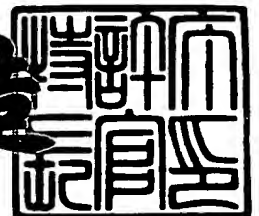
出 願 番 号
Application Number: 特願2000-318407

出 願 人
Applicant (s): 松本 功
三井物産株式会社

2001年 1月26日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3001608

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0434MI03

【提出日】 平成12年10月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府大阪市天王寺区上汐三丁目 8 番 1 0 号

 【氏名】 松本 功

【特許出願人】

 【識別番号】 500407983

 【住所又は居所】 大阪府大阪市天王寺区上汐三丁目 8 番 1 0 号

 【氏名又は名称】 松本 功

【特許出願人】

 【識別番号】 000005913

 【住所又は居所】 東京都千代田区大手町一丁目 2 番 1 号

 【氏名又は名称】 三井物産株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100104581

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 宮崎 伊章

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 049456

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【物件名】 図面 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電池用ペースト式薄型電極、その製造法及び電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 三次元構造を有する導電性電極基体に活物質粉末もしくは準活物質粉末を主とする粉末が充填または塗着された薄型電極であって、上記導電性電極基体が、

(a) 中空で無数の凹凸部を有し、

(b) 上記凹凸部で三次元化された上記導電性電極基体の厚さが電極にほぼ近い厚さである薄膜状の耐電解液性金属板であり、

(c) 一つの凸部もしくは凸部群または一つの凹部もしくは凹部群に対する最近接凹凸部または最近接凹凸部群のうち半数以上が凹部もしくは凹部群または凸部もしくは凸部群であり、

(d) 上記凹凸部の壁が上記導電性電極基体の厚さ方向に歪曲し、先端に至るにつれ強く一方向に傾斜していること

を特徴とする電池用ペースト式薄型電極。

【請求項 2】 上記導電性電極基体と充填または塗着された活物質粉末または準活物質粉末の大半の粒子との最短距離が $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下に保たれていることを特徴とする請求項 1 記載の電池用ペースト式薄型電極。

【請求項 3】 上記導電性電極基体が、金属を主成分とし、大部分の表面に微細な凹凸を無数に有する粗面であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の電池用ペースト式薄型電極。

【請求項 4】 上記導電性電極基体が、ニッケルを主成分とし、その大部分の表面にコバルト、カルシウム、チタン、銀、イットリウム、ランタニド、炭素、及び／または、それらの酸化物からなる群より選ばれた少なくとも一種以上の物質が配されていることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 に記載の電池用ペースト式薄型電極。

【請求項 5】 上記導電性電極基体における上記凹凸部の先端部附近が、最先端部に至るほど肉厚が薄く、少なくとも半数以上の最先端部には孔を有する請求項 1 乃至請求項 3 に記載の電池用ペースト式薄型電極。

【請求項 6】 上記導電性電極基体における殆どの凹凸部の配置パターンが、電極の長さ方向に対して 30 度～60 度の範囲の角度であり、多数の凹部または凹部群の列と多数の凸部または凸部群の列とが、ほぼ平行して、交互に設けられている請求項 1 に記載の電池用ペースト式薄型電極。

【請求項 7】 上記凹凸部における個々の凹凸形状が中空の円錐、三角錐、四角錐、六角錐または八角錐であることを特徴とする請求項 1 に記載の電池用ペースト式薄型電極とその製造法。

【請求項 8】 上記導電性電極基体における一方向に傾斜している凸部と凹部の先端がそれぞれ隣接する凸部間または凹部間の隙間を包むように傾いで曲げられている請求項 1 に記載の電池用ペースト式薄型電極。

【請求項 9】 上記電極の表面が耐電解液性の合成樹脂の微粉末で被覆されている請求項 1 に記載の電池用ペースト式薄型電極。

【請求項 10】 渦巻状に構成されている上記電極における導電性電極基体の凹凸部の一方向への傾斜が捲回方向とほぼ直角方向であることを特徴とする請求項 1 に記載の電池用ペースト式薄型電極。

【請求項 11】 三次元構造を有する導電性電極基体であって、
 (a) 長尺方向に沿った少なくとも両端の所望の幅の凹凸加工されていない部分を除いて凹凸加工され、
 (b) 上記凹凸加工により中空で無数の凹凸部を有し、
 (c) 上記凹凸部で三次元化された導電性電極基体の厚さが最終電極の厚さの 0.5～2.0 倍である薄膜状の耐電解液性金属板であり、
 (d) 一つの凸部もしくは凸部群または一つの凹部もしくは凹部群に対する最近接凹凸部または最近接凹凸部群のうち半数以上が凹部もしくは凹部群または凸部もしくは凸部群である

フープ状の導電性電極基体に、主に凹凸部の中空部に活物質または準活物質を主とする混合粉末のペースト状粉末を充填もしくは塗布し、充填もしくは塗布された上記導電性電極基体を圧延ロール間で加圧成形した後、所望のサイズに切断して加工することを特徴とする電池用ペースト式薄型電極の製造法。

【請求項 12】 上記導電性電極基体が、凹凸加工を施して上下が噛み合せられ

る金型間もしくは同様な加工を施したローラー間を通して凹凸加工されたもので、長尺方向に対して30度～60度の範囲内の角度で多数の凹部または凹部群の列と多数の凸部または凸部群の列が、ほぼ一定間隔で平行して、交互に設けられている請求項11に記載の電池用ペースト式薄型電極の製造法。

【請求項13】 上記導電性電極基体が、その両表面の近傍が一方向に押し曲げられたものであることを特徴とする請求項12に記載の電池用ペースト式薄型電極の製造法。

【請求項14】 圧延ロール間での加圧成形が少なくとも2回の加圧操作を施すものであって、先の加圧が直径の小さいローラー間で電極の進行方向と逆方向に比較的高速且つ低圧で加圧を施すものであり、後の加圧が先より直径の大きいローラー間で先より低速且つ高圧で加圧を施すものであることを特徴とする請求項11に記載の電池用ペースト式薄型電極の製造法。

【請求項15】 活物質または準活物質が充填または塗布充填された電極をドクターナイフもしくはブラシ状のもので表面を擦りながら軽く加圧した後に加圧形成することを特徴とする請求項11に記載の電池用ペースト式薄型電極の製造法。

【請求項16】 所望のサイズに切断後に、合成樹脂の微粉末を分散させた液中に上記電極を浸漬しまたは上記液を電極表面に噴霧して、上記合成樹脂の微粉末を薄く電極に被覆することを特徴とする請求項11に記載の電池用ペースト式薄型電極の製造法。

【請求項17】 上記合成樹脂が、フッ素樹脂、ポリスルホン樹脂もしくはそれらを主材料とする共重合体であることを特徴とする請求項16に記載の電池用ペースト式薄型電極の製造法。

【請求項18】 三次元構造を有する導電性電極基体に活物質粉末もしくは準活物質粉末を主とする粉末が充填または塗着された薄型電極が正極及び／又は負極として電池ケース内に封口された二次電池であって、
上記導電性電極基体が、

(a) 中空で無数の凹凸部を有し、

(b) 上記凹凸部で三次元化された上記導電性電極基体の厚さが電極にほぼ近い

厚さである薄膜状の耐電解液性金属板であり、

(c) 一つの凸部もしくは凸部群または一つの凹部もしくは凹部群に対する最近接凹凸部または最近接凹凸部群のうち半数以上が凹部もしくは凹部群または凸部もしくは凸部群であり、

(d) 上記凹凸部の壁が上記導電性電極基体の厚さ方向に歪曲し、先端に至るにつれ強く一方向に傾斜している

電池用ペースト式薄型電極であることを特徴とする二次電池。

【請求項 19】 上記電池ケースは、底部の厚さ (t_2) が溶接に耐え得る厚さであり、側壁面の厚さ (t_1) に対する底部の厚さ (t_2) の比 (t_2/t_1) が 1.5 以上であることを特徴とする請求項 18 に記載の二次電池。

【請求項 20】 上記電池ケースの側壁面と底部との境界における電池ケース内側には、肉厚部が設けられていることを特徴とする請求項 19 に記載の二次電池。

【請求項 21】 上記電池ケースの底部には、隣接する二次電池の正極端子が直接もしくは金属製のコネクタを介して溶接されていることを特徴とする請求項 19 に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低コスト化と高率放電特性およびサイクル寿命が向上された二次電池用ペースト式薄型電極とこれを用いた二次電池用に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在、電池、とくに二次電池用電極として、主に工業化されている電極のタイプは、大別すると、二次元的な芯材の両側に金属粉末を焼結した高多孔度の三次元の基体中に活物質などを充填する焼結式と、焼結基体を使用しないで各種の二次元的芯材や金属の袋や筒に、活物質などの粉末を塗着または充填して一体化する非焼結式とに分類される。

【0003】

一般的に、前者は、焼結基体に用いる金属量が多いことから、電子伝導性（高率充放電特性）に優れ、機械的な強度と活物質の保持性にも優れて長寿命である反面、活物質充填量が小さいためにエネルギー密度が小さく、電極が重いという欠点をも併せ持っている。

【 0 0 0 4 】

これに対して、代表的な非焼結式は、安価で製造の簡単な芯材に活物質粉末などを塗着一体化しているだけなので、安価でエネルギー密度が大きく且つ軽量である反面、電極全体の集電能力に劣り、機械的強度と活物質などの保持性にも劣る問題を有している。

【 0 0 0 5 】

この問題は、充放電を何回も繰り返す二次電池では大きな問題であり、電池系により種々の工夫がなされている。したがって、非焼結式には方式が多く、活物質粉末などを導電材や結着剤と溶液とで練合し、得られたペーストやスラリーを一次元的な種々の形状の芯材に塗着する方式であるペースト式もしくは塗着式、又は、無数の微孔を有する金属の袋や筒に活物質粉末などを詰め込む方式であるポケット式もしくはクラッド式に代表される。

【 0 0 0 6 】

前者の方式である非焼結式電極の例としては、アルカリ蓄電池のカドミウム負極、金属水素化物負極、リチウムイオン電池の正負極、さらに鉛電池の正負極が挙げられる。後者の方式である非焼結式電極は、例として、アルカリ蓄電池のニッケル正極の一部やある種の鉛電池に使用されている。なお、ここに記載した電極の芯材には、パンチングメタル、金属のスクリーン、エキスパンデッドメタル及び金属の格子などが、電池系や目的に応じて使い分けられている。

【 0 0 0 7 】

しかし、最近では、分類上さらに別の非焼結式に属するものとして、USP 4, 251, 603に提案されているような三次元的な広がりを持つ発泡状ニッケル多孔基体やニッケル繊維基体に活物質粉末などのペーストを高密度に充填する電極（以下、3DM式と略称する）が使用され始めた。しかし、このタイプの電極は、高容量、高信頼性を有するが、基体に使用する金属量が少ないことから、焼

結式と比較すると高容量化と軽量化がはかれる反面、機械的強度が弱く、基体内の孔径が大きいことから電極全体の電子伝導度が劣るという技術課題を有し、さらに、基体のコストが高くつくという課題も有している。

【0008】

ここで、本願発明は、上記3DM方式に用いる三次元的な基体の改良に関するものであるため、具体的な従来技術の説明の都合上、上記のほぼすべての電極方式が用途により使い分けられているアルカリ蓄電池用ニッケル正極について、その応用例である小型の円筒密閉形ニッケル・水素蓄電池を採り上げて説明する。

【0009】

アルカリ蓄電池用ニッケル正極は、第二次世界大戦時にドイツで開発された焼結式電極が高性能を有し堅牢でもあることから、それまでの非焼結式電極、すなわちポケット式電極などに代わり、高性能および高信頼性を要望される角形のNi/Cd電池に焼結式電極が用いられ始めた。負極においても、同様な焼結式への変化が起きた。ついで開発された円筒密閉形Ni/Cd電池の電極としては、薄い電極への加工が容易なこともあって、焼結式の正・負電極が主流を占めるに至った。このニカド電池（Ni/Cd電池）で代表された小型の円筒密閉式電池は、1980年代の始めから我国で著しい成長を遂げるカムコーダやCD等のポータブル小型電子機器用電源として、飛躍的な成長を遂げた。しかし、1990年代に入ってから、新型のニッケル・水素蓄電池（Ni/MH電池）とリチウムイオン電池が、相次いで実用化され、ニカド電池の市場に参入し始めた。また、新しい市場としてみると、最近では、移動用電源つまり電気自動車（EV）、ハイブリッド車（HEV）や電動アシスト自転車等の用途が新たに成長し始めたが、それらの電源として、主にNi/MH電池が用いられ始めている。上記の、Ni/Cd電池と、最近、成長の著しいNi/MH電池の正極にはニッケル正極が使用され、焼結式と3DM式の両者が、用途別に使い分けられているのが現状である。

【0010】

このニッケル正極の構造は、非焼結式のポケット式電極が先に述べたように活物質粉末が抜けにくい程度の微細孔を無数に設けた耐液性の金属製袋に活物質粉

末などを詰め込んだ構造であるのに対し、焼結式では、ニッケルの微粉末を芯材と共に高温で焼結してニッケル粒塊を繋げた状態の焼結基体の空間部に、活物質の塩溶液を含浸し、ついで活物質に転化させる工程で、活物質が基体内の空間部に充填された構造を採っている。当然、この場合の活物質は粉末状ではない。

【 0 0 1 1 】

また、1981年になり、ポケット式と異なる別の非焼結の3DM式が、1981年のECS Fall Meeting(Detroit) Abstract No.10 に発泡ニッケルを使用したニッケル正極として報告された。この電極は、高多孔度で孔径の大きい発泡状ニッケル多孔体を基体とし、その中に活物質粉末等を充填した構造である。

【 0 0 1 2 】

この発泡状ニッケルを基体を使用することにより、高容量で軽量のニッケル正極が実現されたが、高率放電用途に対しては、内部の球状の空間径が小さいものでも約300 μ mと大きいことから活物質全体の反応性に劣り、また高価格であるという問題点を有している。そのため、高率放電特性に優れる焼結式ニッケル正極を用いる電池が、ハイパワーを要望する用途には、依然として主流を占めている。

【 0 0 1 3 】

ところが、この用途においても焼結式電極の短所、つまりエネルギー密度が小さく、且つ重いこと、および非焼結式と異なり製法過程で硝酸根が混入することから自己放電が大きいことなどが、用途の広がりに応じて実用上問題化しつつあり、ペースト式（または塗着式）電極の導入が望まれている。なお、この用途では高率放電を必要とするので、一般に、電極は対向面積を増加させた薄型電極が使用されが、電極の芯材や基体の使用面積が増大する。したがって、低コストの二次元的芯材や三次元的基体がとくに必要とされ、また、移動用電源などでは軽量であることも前提条件である。

【 0 0 1 4 】

そこで、ペースト式的一种である3DM式などの高価な発泡ニッケルなどに変わる新しい構成方法または三次元的な基体として、パンチングメタルなどの孔あき芯材に、活物質粉末などを塗着した極めて薄い電

極を、複数枚重ね合わせて一枚の電極とする。

パンチングメタルなどの孔あき芯材に、無数の毛状や細管の金属をつける。(USP 5,840,444)

金属板に、多数の板面の厚さ方向のバリを設ける。(USP 5,543,250)

金属板を波形に加工し三次元化する。必要に応じて、波形の凹凸の先端にバリつきの孔を設け、立体化を補足する。(USP 5,824,435)

などが、提案されている。

【0015】

しかしながら、上記の(1)から(4)の構成方法または基体により、問題がすべて解決したわけではない。(1)においては、充放電による活物質の膨張収縮に起因する各々の薄い電極間の剥離が、基本的には防止できない問題点が残る。(2)においては、毛状や細管状の金属繊維とベースの金属板との結合強度不足や基体自体が均一な孔を持たないことからペーストの充填に均一性がない等の特性的な点の他に、コストが従来の基体よりかえって高くつくという問題点がある。(3)においては、基本的に三次元化が不足するため、活物質粉末などの保持性および充放電特性に問題点を有する。(4)においては、これらの問題点がかなり改善され、また低コストも期待できるが、通常の量産時に用いられるロール加圧工程を採用すると、波形方向に電極が伸張して所望の三次元的な基体形状が保ちにくいこと、および、スパイラル状の電極に捲回する際や充放電の繰り返しにおいて活物質が基体から剥離しやすいという課題が残されている。

【0016】

また、電気自動車(EV)、ハイブリッド車(HEV)や電動アシスト自転車等の移動体を用途とする移動用電源は、用途である移動体の車内空間の確保と燃費の改良のために小型化、軽量化、すなわち体積エネルギー密度(Wh/l)と重量エネルギー密度(Wh/kg)の向上が望まれている。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、電極において上記の課題である活物質等の粉末の保持性及び集電性が焼結式及び3DM式の電極と同等であり、高率放電特性やサイクル寿命に優れ

、且つ、軽量で低コストである電極とその製造法を提供し、さらにその電極を用いることによる軽量の二次電池を提供することを目的とするものである。

【 0 0 1 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、アルカリ蓄電池などの電極において、

(a) 中空で無数の凹凸部を設けた金属箔を導電性電極基体としてし、

(b) 上記の電極基体が電極厚さとほぼ同等の厚さになるようにし、

(c) 活物質などのペーストを充填した後のロール加圧操作による上記基体の一部または全体の二次元化を抑制すると共に、電極全体の集電能力を維持するため、上記の導電性電極基体の凹凸部をほぼ交互に配し、

(d) 電極のスパイラル状の捲回操作やその後の充放電の繰り返しによる活物質粉末等の基体からの剥離を抑制し、活物質粉末等の保持性を高めるために、中空の凹凸部の壁を電極厚さ方向に歪曲させると共に上記凹凸部とくに先端附近を一方方向に傾斜させた形状にすること、

により上記の課題を解決したものである。さらに、上記導電性電極基体から最も遠い活物質粉末粒子でも、その導電性電極基体までの最短距離を $150\mu\text{m}$ 以内に保持することにより、活物質粉末の充放電反応、とくに高率放電反応をより高め、また円筒状の電池ケースを側壁の厚さ (t_1) に対する底部の厚さ (t_2) の比 (t_2/t_1) が 1.5 以上である電池ケース、つまり側壁面を薄くしたケースを用いることにより、二次電池として更なる軽量化及び高容量化したものである。

【 0 0 1 9 】

本発明は、特にニッケル正極に限定されるものではないが、アルカリ蓄電池用のニッケル正極、とくに電極厚さが $500\mu\text{m}$ 以下の薄型のニッケル正極に用いた場合には、焼結やメッキを施すことなしに、機械的な操作だけで加工できる安価な、軽量の導電性電極基体を用いた電極が得られ、充放電特性にも優れ、活物質粉末などの保持性にも優れることから、安価且つ軽量で、高率放電特性に優れ、長寿命の円筒密閉形および角形ニッケル・水素蓄電池 (Ni/MH 電池) を得ることができる。

【 0 0 2 0 】

【発明の実施の形態】

以下、図を参照しながら実施の形態について、水酸化ニッケル粉末が主材料である電極厚さ $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下のニッケル正極 1 と、水素吸蔵合金粉末が主材料であり、正極より遥かに薄い電極厚さである合金負極 2 とを、ポリオレフィン系合成樹脂繊維の不織布よりなるセパレータ 3 を介して捲回して得られる電極群を、円筒の金属ケースに挿入し、ついでアルカリ電解液を注液後封口した円筒密閉形ニッケル・水素蓄電池を例示として説明する。

【 0 0 2 1 】

ここで、正極には、肉厚 $20\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ のニッケル製フォイルを、上下の金型とも無数の凹凸をほぼ交互に設け且つ噛み合せが可能な金型間で加圧加工して三次元化した導電性電極基体 9 に、主材料のペースト 10 を充填し、乾燥後に加圧して得られた電極を採用した。

【 0 0 2 2 】

ほぼ電極の厚さにまで立体化した上記基体の三次元構造、とくに中空の凹凸の先端部に至るにつれ強く一方向に折れ曲がり、空間部を包むようにした構造により、集電性に優れ且つ活物質等の粉末の保持性が焼結式や 3 DM 式に劣らない構造である結果、充放電特性に優れる長寿命の電極を得ることができた。また、この基体は凹凸状にかみ合う金型間を通すだけで作製できるので製造が容易なために安価であり、スパイラルに電極を捲回する際にも電極が折れることもなかった。その結果として、加工が簡単で、高性能で安価な信頼性の高い Ni / MH 電池が得られた。

【 0 0 2 3 】

なお、合金負極は、正極の約 $1/2$ の厚さのため集電性能が改善されているので、ある程度の高率放電に耐えるので $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度の放電では問題がないが、一層の高率放電が必要な場合は、合金負極にも本願の三次元的ニッケル製電極基体を採用することが好ましい。

【 0 0 2 4 】

また、ここでは、先に述べたように、説明の都合上 Ni / MH 電池について説

明をしているが、高率放電を必要とするNi/Cd電池やLi二次電池の電極にも、本願は同様に適応できる。

【0025】

図1に、本発明のニッケル正極1の図2におけるA-A断面図を示す。9は三次元のニッケル製基体を構成するニッケル金属部、10はこの基体に充填された水酸化ニッケル粉末を主とする混合粉末、11は空間部である。ニッケル箔を加工した三次元基体の凸部Bと凹部Cの壁は歪曲を有しながら一方向に傾斜し、それぞれの先端部はニッケルの肉厚が薄くなっており且つ一層強く一方向に傾斜されている。この歪曲と先端の傾斜は、活物質粉末などの充填物の基体からの剥離を抑制するものである。また、先端部の傾斜は、電極の髭となって対極と微小短絡を起こすことがなく、ニッケル基体から最も遠い活物質粉末粒子（図中のM附近）の電極基体までの最短距離を、曲げない場合（M' 附近）より短くする効果、つまり電極全体の集電能力を高める効果も併せ持っている。ニッケル正極の場合は、汎用の活物質粉末などを用いると集電用の導電性電極基体との距離が150 μ mより離れると高率放電時の電圧及び活物質利用率の若干の低下をきたすので、上記M' と最近接する基体の距離は150 μ m以内になるように凹凸部の大きさとそのピッチが決定されることが好ましい。

【0026】

図2は、図1のような構造を有するニッケル正極1の全体図で、厚さは500 μ m以下の薄型ニッケル正極である。

【0027】

図3は、図2の薄型ニッケル正極と、従来と同様なパンチングメタルにMmNi₅系の水素吸蔵合金粉末を塗着した薄型合金負極とを組み合わせた、AAサイズの円筒密閉形Ni/MH電池の概略図である。各電池構成部品に関しては、基本的に、従来の電池構造と同様である。

【0028】

また、本発明における導電性電極基体は、導電性を有し、凹凸とその壁の歪曲及び傾斜の加工が活物質粉末の充填後に可能であれば良く、特に限定されるものではないが、現在各種の電池用電極に使用されているニッケル、銅、アルミニウ

本発明における導電性電極基体の凹凸部で三次元化された導電性電極基体の厚さは、活物質粉末もしくは準活物質粉末を主とする粉末が充填または塗着された後に加圧加工された電極である最終電極にほぼ近い厚さであり、具体的には上記の導電性電極基体の厚さが、最終電極の厚さに対して0.5～2.0倍であることが好ましい。上記の導電性電極基体の厚さは最終電極の厚さに対して0.5倍以下である場合には、高率放電特性が若干低下し、活物質粉末や準活物質粉末と導電性電極基体との接触面積が低下するために活物質粉末などが脱落しやすくなるために好ましくない。また、上記の導電性電極基体の厚さが最終電極の厚さに対して2.0倍以上である場合には、凹凸加工がし難くなるために好ましくない。特に、本発明をニッケル正極に用いる場合には、導電性電極基体の厚さは最終電極の厚さに対して1.0～2.0倍であることが好ましい。

本発明における導電性電極基体の中空で無数の凹凸部は、凹部及び凸部の1つをそれぞれ3次元形状体と見た場合に、凹部形状体及び凸部形状体が導電性電極基体を構成する材料で充填されておらず、内壁面を有する形状である凹部及び凸部を表すものである。

本発明における準活物質は、Li（リチウム）やH（水素）などの活物質を吸収及び放出する物質である。吸収及び放出される活物質は、結果的に活物質として放出されれば良く、準活物質中に活物質として含まれても、活物質と他の物質の化合物として含まれても良い。

出証特 2 0 0 1 - 3 0 0 1 6 0 8

本発明における活物質粉末もしくは準活物質粉末を主材料とする粉末の充填又は塗着は、特に限定されるものではないが、公知の方法により充填又は塗着することができる。

【 0 0 3 3 】

本発明の導電性電極基体における凹凸部の凹部及び凸部は、特に限定されるものではないが、中空の円錐状をしていてもよく、中空の三角錐、四角錐や六角錐形状などの多角錐形状であっても良い。凹部と凸部のそれぞれの先端は孔が開いていても、閉じていても良いが、孔があいていたほうが機械的（物理的）な剥離に対する強度及び電極表裏の均一反応が得られやすいために好ましい。

【 0 0 3 4 】

本発明における上記導電性電極基体は、大部分の表面に微細な凹凸を無数に有する基体であることが該基体と活物質又は準活物質との電気的な導通をさらに強固にするのでサイクル寿命及び高率放電特性の向上のために好ましい。

【 0 0 3 5 】

本発明における上記導電性電極基体の殆どの凹凸部の配置パターンは、電極の長さ方向に対して 3 0 度～6 0 度の範囲の角度に、多数の凹部または凹部群の列と多数の凸部または凸部群の列とが、ほぼ平行して、交互に設けられている好ましい。上記の多数の凹部または凹部群の列と多数の凸部または凸部群の列とが、ほぼ平行して、交互に設けられていることにより凸部（凹部）と凸部（凹部）の距離が一定に保ちやすく、活物質粉末などの保持性や導電性が電極全体に均一に備わっているからである。

【 0 0 3 6 】

本発明における導電性電極基体の一つの上記凸部もしくは上記凸部群（凹部もしくは凹部群）に最近接する凹凸部または凹凸部群は、半数以上が凹部または凹部群（凸部または凸部群）である。これとともに先に述べたように 3 0 度～6 0 度の範囲の角度に、多数の凹部または凹部群の列と多数の凸部または凸部群の列を設けることによって、電極の加圧加工時における電極基体の過度の伸長及び不均一な伸長を抑制し、電極内で均一な三次元基体を形成するためである。

【 0 0 3 7 】

本発明の導電性電極基体における凹凸部の壁の歪曲及び傾斜は、小径の2対のローラーによる予備加圧と大径の2対のローラーによる最終電極形成のための加圧とからなる圧延ロール加工により形成することができる。この圧延ロール加工が活物質もしくは準活物質が充填または塗着された導電性電極基体に施されることにより、凹凸部の壁が上記導電性電極基体の厚さ方向に歪曲し、先端に至るにつれ強く一方向に傾斜される。活物質粉末などの充填前の基体の厚さを十分厚くし、活物質粉末などが図7の部分拡大図に示したように、基体の凹凸部の先端が露出するように充填されている場合には、予め基体だけの両表面を軽く一方向に曲がるように潰しておいてもよい。また、上記圧延ロール加工において、予備加圧をドクターナイフまたはゴム製ヘラを備えたスリット間を通すことや、回転ブラシで擦ることによって行ってもよく、導電性電極基体の立体化が大きい場合には予備加圧を省略した、大径のロール加圧だけでも図1のD部に示すような一方向への凹凸部の傾斜特に先端部の強い傾斜が構成できる。

【0038】

最終電極は、電極加工後にフッ素樹脂製微粉末などでコートすることが好ましい。これは、活物質粉末などの脱落を防ぐほかに、導電性電極基体の凹凸部の先端が髭のように電極からはみ出し、セパレーターを突き破ることを防ぐためである。したがって、電極の被服に用いられる合成樹脂の種類としては、フッ素樹脂に限らず、ポリスルホン樹脂もしくはこれらを主材料とする共重合体などの耐電解液性を有し且つ結着性を有する樹脂が適用できる。

【0039】

なお、本発明における電池用ペースト式薄型電極が渦巻状電極に加工された場合は、導電性電極基体の凹凸部の先端が充放電の繰り返しによる電極伸長のために髭となることを防ぐため、捲回方向と垂直方向に傾斜していることが好ましい。

【0040】

また、本発明の二次電池は、上記の電極を電池ケースに挿入し、正極リードと封口板をスポット溶接等の方法により接続したのち封口板を電池ケースの開口部でカシメて封口された二次電池である。

【0041】

本発明の二次電池は、本発明の上記電極がD、C、AA、AAA、AAAAなどの所望の外径サイズの電池ケースの容器内に挿入されて封口されることにより得ることができる。

【0042】

本発明の二次電池における電池ケースは、本発明の二次電池をHEV用電池等の高容量化及び軽量化が望まれる用途に用いる場合には、側壁面の厚さ(t_1)に対する底部の厚さ(t_2)の比(t_2/t_1)が1.5以上である軽量電池ケースを用いることが好ましく、さらに容器の側壁の耐圧強度に余裕があること及び底部へのスポット溶接で発生する亀裂防止をより確実にする観点から側壁面の厚さ(t_1)に対する底部の厚さ(t_2)の比(t_2/t_1)が2.0~2.5であることがより好ましい。本発明の二次電池がHEV用電池等に用いられる場合には、使用態様により二次電池の電池ケース底部に隣接する他の二次電池の正極端子が溶接により直接もしくは金属製のコネクタを介して接続されることから、電池ケース底部には変形または溶解することがなく、上記のセル間接続のコネクタとのスポット溶接に耐え得る厚さが必要となるため、電池ケースにおける側壁面の厚さ(t_1)に対する底部の厚さ(t_2)の比(t_2/t_1)を1.5以上とすることにより、電池ケースの側壁面の厚さと底部の厚さがほぼ同一である通常の電池ケースに比べ、底部の厚さをスポット溶接に耐え得る厚さを確保し、かつ側壁面を薄くすることによって電池ケースを材質の変更なしに約30%軽量化することが可能であり、同時に内容積が増加するので二次電池の高容量化が可能である。なお、上記溶接は、公知の溶接方法であり、スポット溶接部の溶接温度が1000~3000℃の範囲内で行われるものである。

【0043】

本発明における二次電池において、側壁面の厚さ(t_1)に対する底部の厚さ(t_2)の比(t_2/t_1)が1.5以上であるAAAAサイズの電池ケースに使用する場合において、底部の厚さが約0.2mmであり側壁面の厚さが0.11mmである電池ケース($t_2/t_1=1.82$)を用いた場合には、同一材質であって、底部の厚さが約0.2mmであり側壁面の厚さが0.2mmである電

池ケース ($t_2 / t_1 = 1$) を用いた場合に比べて約 5 % の電池容量の向上が可能となる。

【 0 0 4 4 】

本発明の二次電池における電池ケースの材質は、特に限定されるものではないが、アルカリ蓄電池においては耐電解液性の点で鉄にニッケルメッキを施したものの、リチウム二次電池においては鉄の他に軽量化のためにアルミニウム又はアルミニウム合金を用いることが好ましい。

【 0 0 4 5 】

上記電池ケースは、深絞り加工等の公知の方法で製造することができるが、側壁面を薄くして、側壁面の厚さ (t_1) に対する底部の厚さ (t_2) の比 (t_2 / t_1) が 1.5 以上に形成するためにしごき—絞り加工により製造することが好ましい。電池ケースを何回にもわけて所望の電池ケース形状に近づけてゆく深絞り加工で製造する場合には、一般に、底部と側壁面の厚さがほぼ等しくなるが、しごき—絞り加工は金属板材を一回のスピンドルによる押し出し加圧により有底円筒容器を形成する方法であることから、スピンドルと金型間の間隔を調整することによって上記電池ケースを所望の側壁面の厚さを有する電池ケースに容易に形成することができる。

【 0 0 4 6 】

本発明における二次電池の電池ケースにおいて、電池ケース内側には、機械的強度を確保するために、電池ケースの側壁面と底部との境界に沿って肉厚部が設けられていることが好ましい。上記肉厚部は、図 1 1 中 R に示す部で、電池ケース作成時に用いるスピンドルの先端部の外周を面取り加工しておくことによって対応する電池ケースの肉厚部を容易に設けられる。わずかな面取り加工されたスピンドルを用いても効果は認められるが、AA サイズの電池ケースでは 1 C 面取りであれば電池容量の低下をきたさず適切である。

【 0 0 4 7 】

本発明における二次電池は、上記電極を用いることにより電池の軽量化を図ることができ、側壁面が極めて薄く、底部の厚さ (t_1) に対する側壁面の厚さ (t_2) の比 (t_2 / t_1) が 1.5 以上である電池ケースを用いることにより

、より一層の軽量の二次電池を提供することができる。

【0048】

【実施例】

次に、本発明の具体例について説明する。

【0049】

(製造例)

図10に示すように、円形に打ち抜いた厚さ0.25mmのニッケルメッキ鋼板(メッキ厚1 μ m)を公知のスピンドル13による1回のしごき一絞り加工により形成した有底円筒容器14を得た。具体的には、外径14mm、側面厚0.16mm底部厚0.25mmである。なお、側面と底部の境界部の物理的強度低下を抑制するために上記境界の内側に肉厚部Rを設けることが好ましい。

【0050】

(実施例1)

厚さ30 μ mのフープ状ニッケル箔を、円錐状の凹凸を設けた金型間(ローラ一間でも良い)を通し、図4のニッケル製電極基体9に無数の微小な中空の煙突状凹凸を設けた導電性電極基体を作製した。図4におけるニッケル製電極基体9の凹凸部のパターンの種類として可能なものとして、ニッケル製電極基体の部分拡大図である図5(a)、(b)の2例を例示すが、図5中のBとCはそれぞれ凸部と凹部を示すものである。図5(a)における凸部(凹部)に最近接するのは全て凹部(凸部)であり、(b)では凸部(凹部)と最近接する6個の内4個が凹部(凸部)である。本実施例では図5(a)のパターンを採用した。(a)における凸部(凹部)に最近接するのは全て凹部(凸部)であり、中空円錐の直径は根元で60~80 μ m、先端は35~45 μ mであり、凹凸を設けた上下2枚の平板金型で強く加工して後者の肉厚を薄くし、大半の最先端は孔が開いている状態にした。その凹凸部により立体化された基体の厚さは600 μ mとし最終電極厚さより150 μ m程度厚くした。凸凸間のピッチ(または凹凹間のピッチ)は、フープの長尺方向およびその直角方向とも150~250 μ mとした。電極基体の長尺方向に対する凸部(凹部)の列の角度(m)は約45度である。また、12は、この様な凹凸加工を施さない部分であり、一部を電極リードに使用

した。12は、プレス時の電極伸張による活物質などの存在部分との歪を緩和する目的で、電極基体の長尺方向にわずかに波型加工を施した。

【0051】

図5(a)のパターンに無数の微小な中空の煙突状凹凸が設けられたニッケル製電極基体9に活物質粉末のペーストを充填した。活物質は、水酸化ニッケルが主であるが、ニッケルに対してコバルトが約1wt%、亜鉛が約3wt%を固溶させた、粒子の直径が約10 μ mである球状粉末の活物質粉末を使用した。この活物質粉末を、カルボキシメチルセルローズ約1wt%、ポリビニールアルコール約0.1wt%を溶解した溶液とペーストにし、さらに酸化コバルト(CoO)と酸化亜鉛を水酸化ニッケルに対してそれぞれ約3wt%と約2wt%添加して、最終のペーストとした。この活物質の混合粉末ペーストをニッケル製電極基体9に充填し、ついでほぼ乾燥した状態を、図5の部分拡大図に示す。

【0052】

次に、活物質の混合粉末ペーストが充填され、乾燥したニッケル製電極基体を比較的高速回転をしている図6のS、S'に示す直径約30mmの2対のローラー間に通して、表面を擦りながら、回転数が10回転/秒で軽く加圧した後、N、N'に示す直径約500mmのローラー間で回転速度が50~100mm/秒で強く加圧して厚さ400 μ mまで加圧した。このニッケル正極中、ニッケル基体はわずか3vol%を占めるだけで、通常の3DM式の6~9vol%に比べると半分程度の金属量になっていることから、従来の最も軽量な3DM式より一層の軽量電極となった。

【0053】

この電極を幅40mm、長さ130mmに切断した後、濃度約3wt%のフッ素樹脂微粉末の懸濁液に浸漬後乾燥してニッケル正極とし、厚さ200 μ m、幅40mm、長さ180mmのMmNi5系の水素吸蔵合金負極と組み合わせて製造例で得たAAサイズの電池ケースに挿入し、図3における公知の正極端子を兼ねた封口板6とガスケット5により封口することより、正極の理論容量1300mAhのAAサイズの円筒密閉形Ni/MH電池を作成した。また、セパレータには、厚さ120 μ mのスルホン化ポリオレフィン樹脂繊維の不織布を採用し、

電解液は約 3 0 w t % の K O H 水溶液を用いた。

【 0 0 5 4 】

なお、本実施例は、とくにニッケル正極の特性を明らかにする目的、つまり負極の特性に規制されることをできるだけ避けるため、通常の正負極の設計上の容量バランスを若干変えて、正極の理論容量に対し負極のそれは 1. 8 倍と多くしたものを標準とした。因みに、汎用の電池のそれは 1. 3 ~ 1. 6 倍である。

【 0 0 5 5 】

図 8 に、この電池 1 0 セルの高率放電特性の平均値を、q で示した。縦軸に示す放電電圧は、理論容量の 5 0 % 放電時点での電圧を示した。

【 0 0 5 6 】

(比較例 1 ~ 3)

比較例 1 として、通常の平板間で加圧加工した電極基体、つまり本願発明のようにとくに凹凸部の先端を一方向に曲げる操作を施さない導電性電極基体を用いた以外は実施例 1 と同様に電池を作成し、放電特性を調べた結果を図 8 の p で示した。

【 0 0 5 7 】

比較例 2 として、通常の発泡状ニッケル多孔体（商品名：セルメット、住友電工製）を導電性電極基体に用いた以外は実施例 1 と同様に作成した電極である 3 D M 式のニッケル正極を用いた以外は実施例 1 と同様に電池を作成した場合の結果を図 8 の o で示した。

【 0 0 5 8 】

比較例 3 として、凸凸間のピッチが約 2 倍の $400\text{ }\mu\text{m}$ である導電性電極基体を用いたこと以外は実施例 1 と同様に電池を作成した場合の結果を図 8 の n で示した。

【 0 0 5 9 】

この結果、本実施例の場合は、1 0 C 放電においても電圧が 1 V 近くを有し最も優れていた。とくに、近接する凸凸間の距離を $200\text{ }\mu\text{m}$ にした効果が大きい。すなわち、この場合は、図 1 の M ' に示した最も遠い活物質粉末粒子とも距離が $70\sim100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあてはまっている。p の電池も優秀な特性を示した

が、図9に示したように、1C放電と1C充電（放電容量の110%充電）を20℃で繰り返すサイクル寿命試験では、本願の電池が700サイクルでも容量低下が少ないのに対し、500サイクルで大きく容量劣化を示した。この場合は、両電池とも10セルで試験したが、図9には、そのうちの上下の特性を示した2セルずつを除去し、残りの中間特性を示した6セルの平均値を用いた。因みに、pにおける電池は、10セルの内2セルが100サイクル前後で短絡を起こした。凹凸先端部の曲がりによる効果が極めて大きい。

【0060】

すなわち、本願による基体の構造を採用すれば、活物質などの粉末の保持性が改良されるため、サイクル寿命に優れ、微小短絡などが生じにくい（信頼性が高い）。

【0061】

また、本実施例における合金負極の芯材も、本願のニッケル製電極基体を採用すれば、図8および図9におけるqの特性は若干向上した。すなわち、薄型の合金負極にも同様な効果を有することがわかった。さらに、高率放電が要求されるLi二次電池にも同様な原理から、同様な効果が期待できる。

【0062】

（実施例2）

ニッケル箔の凹凸加工のパターンとして図4の部分拡大図（b）のパターンを施したものを導電性電極基体として用いた以外は、実施例1と同様にして円筒密閉形Ni/MH電池を作成した。この場合も凹部を超えて隣接する凸凸間もしくは凸部を超えて隣接する凹凹間のピッチは200 μ mとした。凹部の列もしくは凸部の列と電極の長さ方向との角度 m' は30度であった。

【0063】

本実施例の場合も、高率放電特性およびサイクル寿命に優れ、実施例1と同様な特性が得られた。

【0064】

なお、同様なニッケル箔を電極基体の長尺方向又は長尺方向に対する直角方向に波型加工した基体（この場合は m' に相当する角度は、90度または0度であ

る)を用いたニッケル極は、渦巻状加工時に活物質粉末などが剥離し、殆どが初期から活物質利用率が著しく低下した。

【0065】

本実施例より、凸部もしくは凹部の列は、少なくとも長尺方向と30～60度にすればロール加圧時の圧縮でもニッケル製電極基体の部分的または全体の過度な二次元化が防止でき、電極全体にニッケル基体が配されたままであることから集電性に優れるためと考えられる。

【0066】

(実施例3)

導電性電極基体として、ニッケルを加工する際に元の厚いニッケル板の表裏両面にコバルト箔を貼り付けながら全体として圧延してニッケル箔への加工を施したものを導電性電極基体に用いた以外は、実施例1と同様にして円筒密閉形Ni/MH電池を作成した。なお、コバルト量はニッケルに対し0.5wt%とした。この場合は、基体表面で生ずるコバルト酸化物はニッケルのそれより電子伝導性に優れるため、実施例1に比べ、ほんの僅かであるが高率放電特性が改良された。

【0067】

(実施例4～9)

実施例4として、ニッケル箔の表面に貼り付けられるコバルト箔の替わりにカルシウムを貼り付けた以外は実施例3と同様にして円筒密閉形Ni/MH電池を作成した。また、実施例3におけるコバルト箔の替わりにチタン、銀、イットリウム、ランタニドまたは炭素を用い、それぞれ実施例5～9とした。各実施例における円筒密閉形Ni/MH電池のサイクル寿命と放電特性を調べたところ、サイクル寿命の改善や高率放電特性の改良に、若干の効果が認められた。

【0068】

(実施例10)

実施例1のニッケル箔表面を微細な凹凸を無数に有する粗面とすることにより、本実施例3に近いサイクル寿命や高率放電特性の向上が認められた。

【0069】

【発明の効果】

以上のように本発明による薄型ニッケル正極を採用すれば、軽量であって、高率放電特性、サイクル寿命及び信頼性に優れ、且つ低コストのNi/MH電池を得ることが可能であり、さらに側壁面の厚さ(t_1)に対する底部の厚さ(t_2)の比(t_2/t_1)が1.5以上である電池ケースを用いることにより軽量で高容量であるNi/MH電池を得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態によるニッケル正極の断面概略図。

【図2】本発明の一実施形態によるニッケル正極。A-Aの断面は図1に示した。

【図3】本発明の一実施形態による円筒密閉形Ni/MH電池(AAサイズ)。

【図4】本発明の一実施形態によるニッケル正極に使用したフープ状の電極基体。

【図5】(a)(b)は、凹凸加工のパターンの2例

【図6】本発明の一実施形態によるニッケル正極のプレス加工工程。

【図7】活物質粉末などのペースト充填後の電極断面図。

【図8】本発明の一実施形態によるニッケル正極を用いた円筒密閉形Ni/MH電池(AAサイズ)の高率放電特性。

【図9】本発明の一実施形態によるニッケル正極を用いた円筒密閉形Ni/MH電池(AAサイズ)のサイクル寿命特性。

【図10】しごき-絞り加工工程

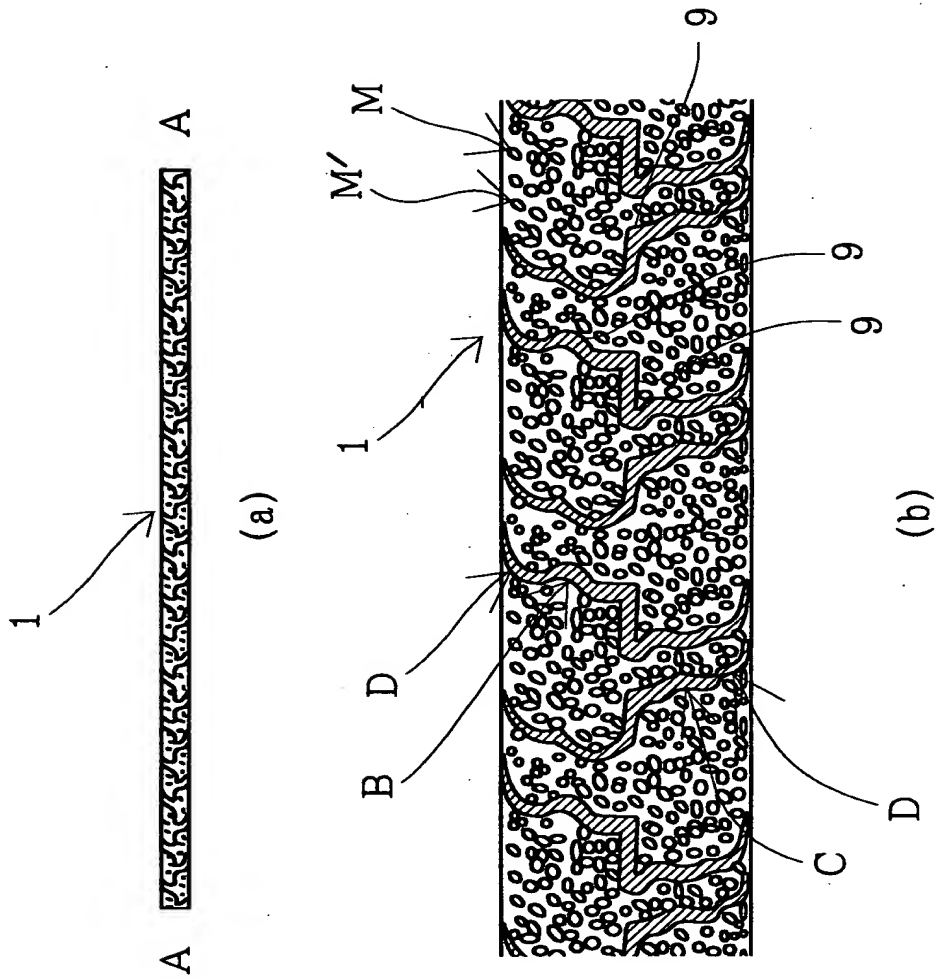
【図11】しごき-絞り加工により製造された電池ケースの拡大断面図

【符号の説明】

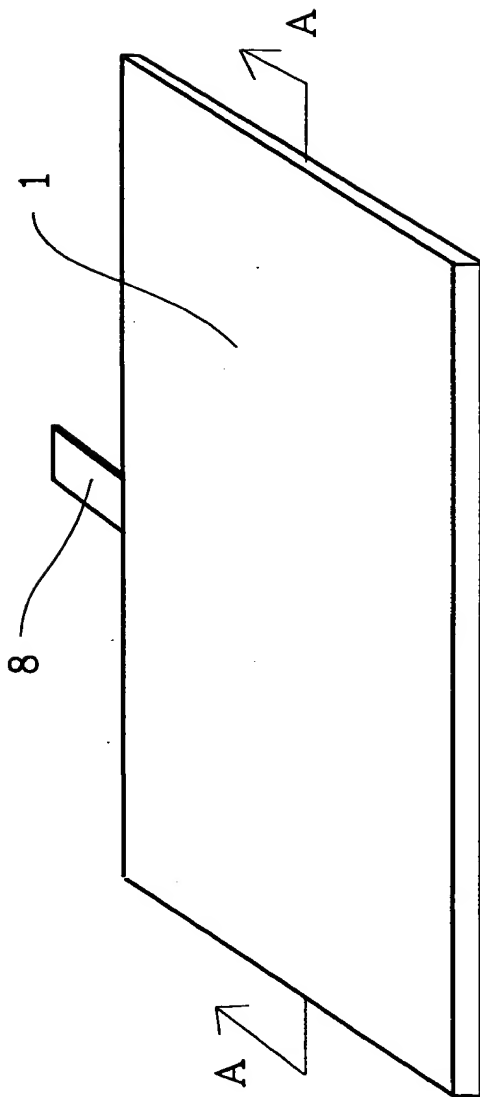
- | | |
|--------------------------|--------------|
| 1 : ニッケル正極 | 2 : 水素吸蔵合金負極 |
| 3 : セパレータ | 4 : 電槽 |
| 5 : ガasket | 6 : 正極ターミナル |
| 7 : 安全弁 | 8 : 正極リード端子 |
| 9 : ニッケル製電極基体 | |
| 9' : 電極加工されていないニッケル製電極基体 | |

【書類名】 図面

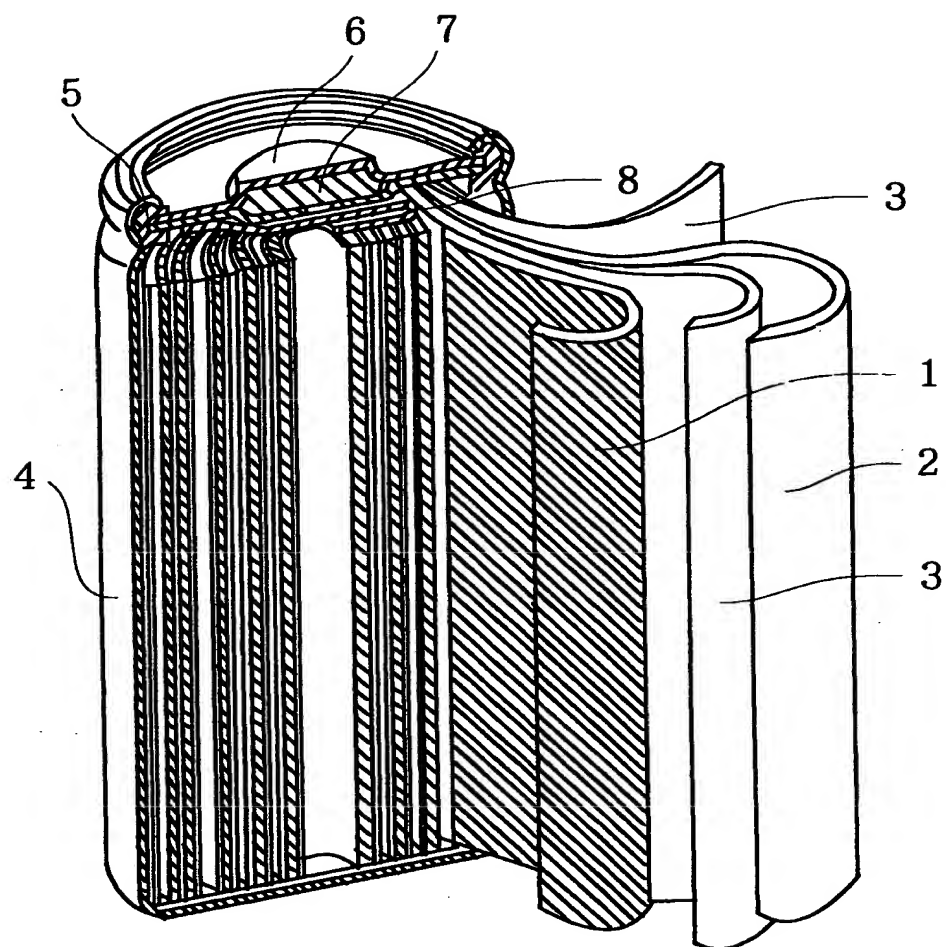
【図 1】



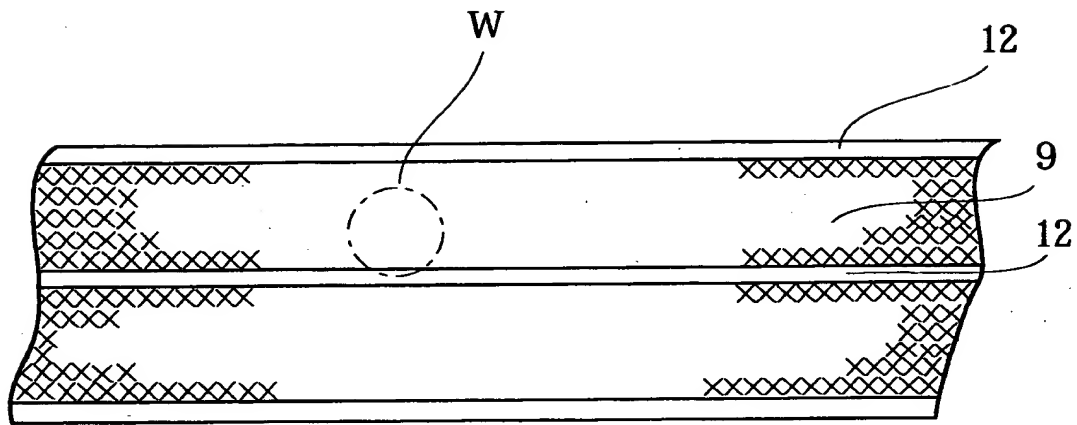
【図2】



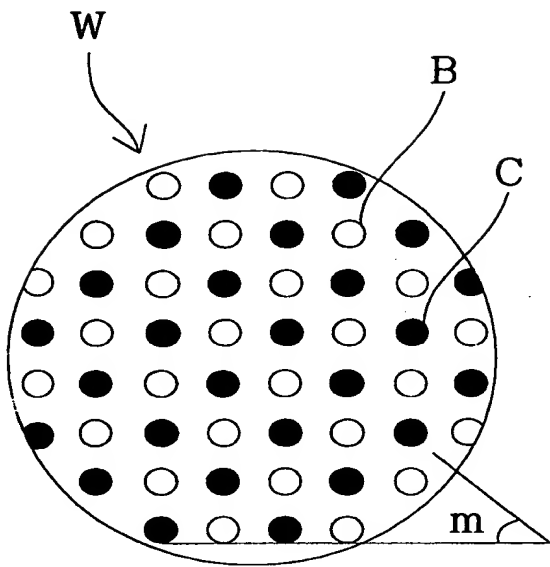
【図3】



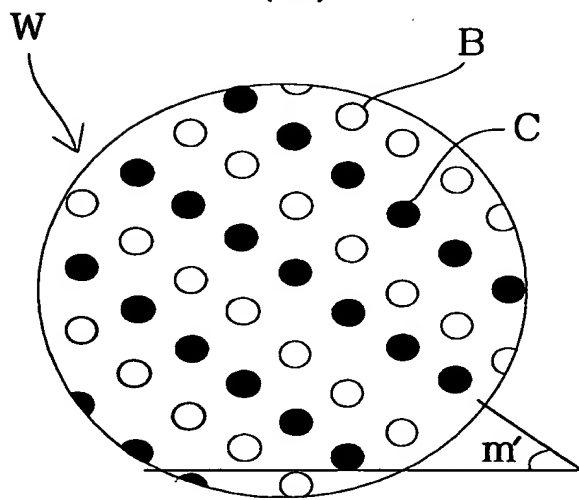
【図 4】



【図 5】

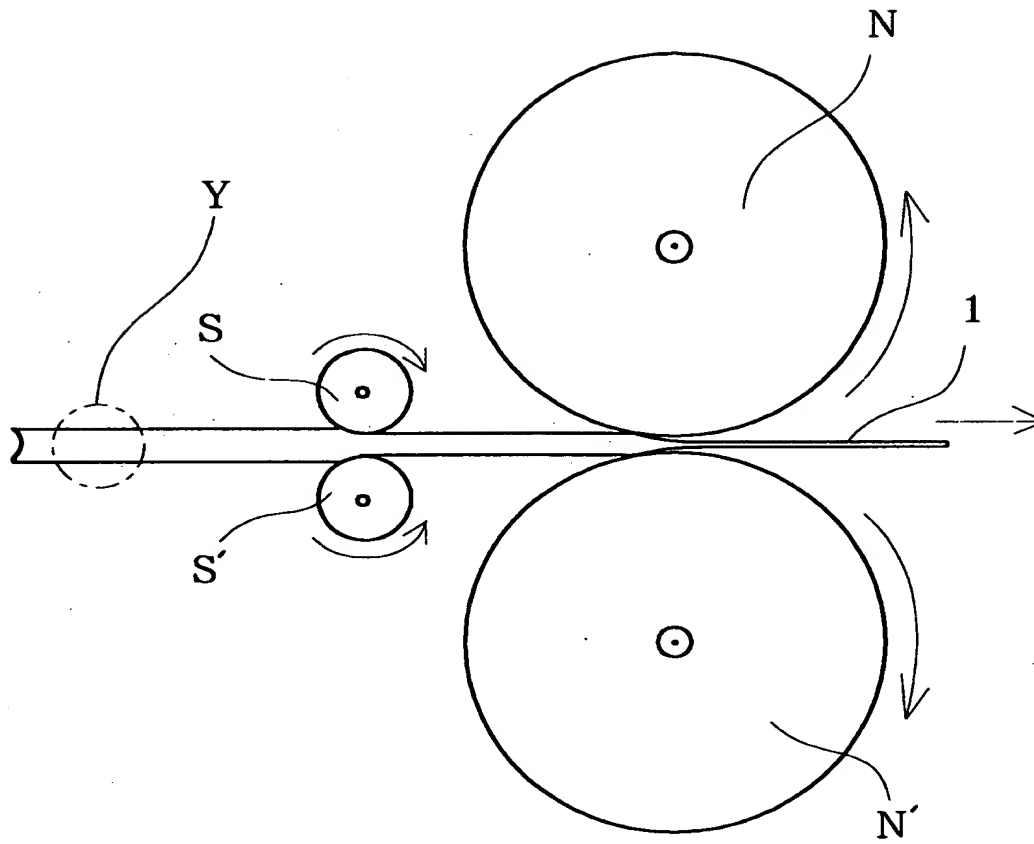


(a)

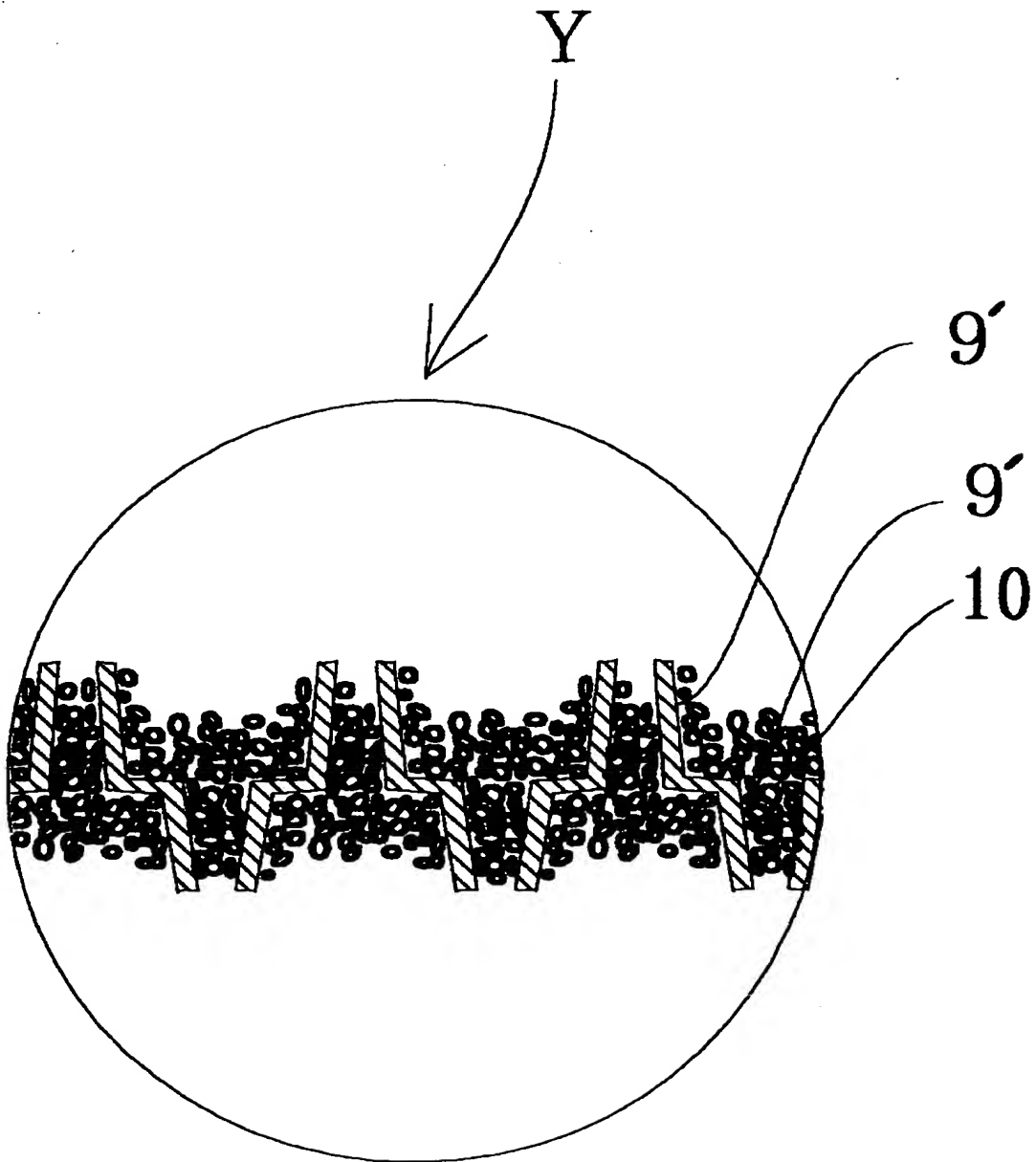


(b)

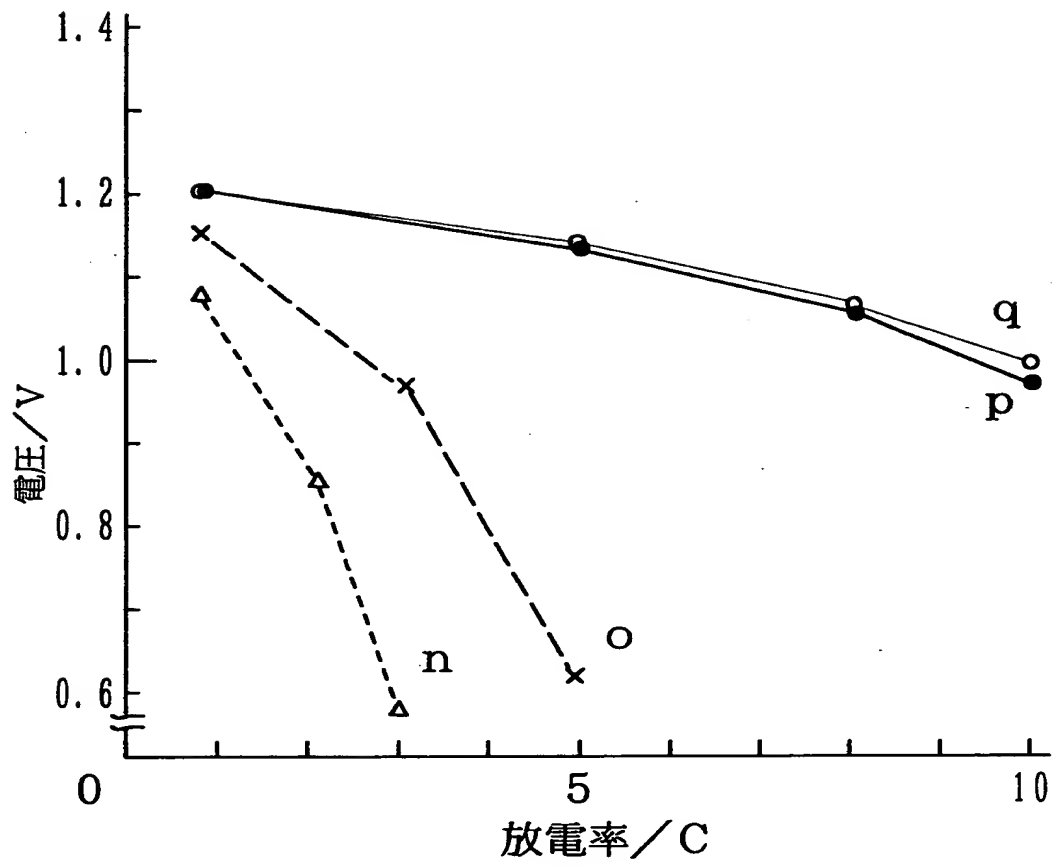
【図6】



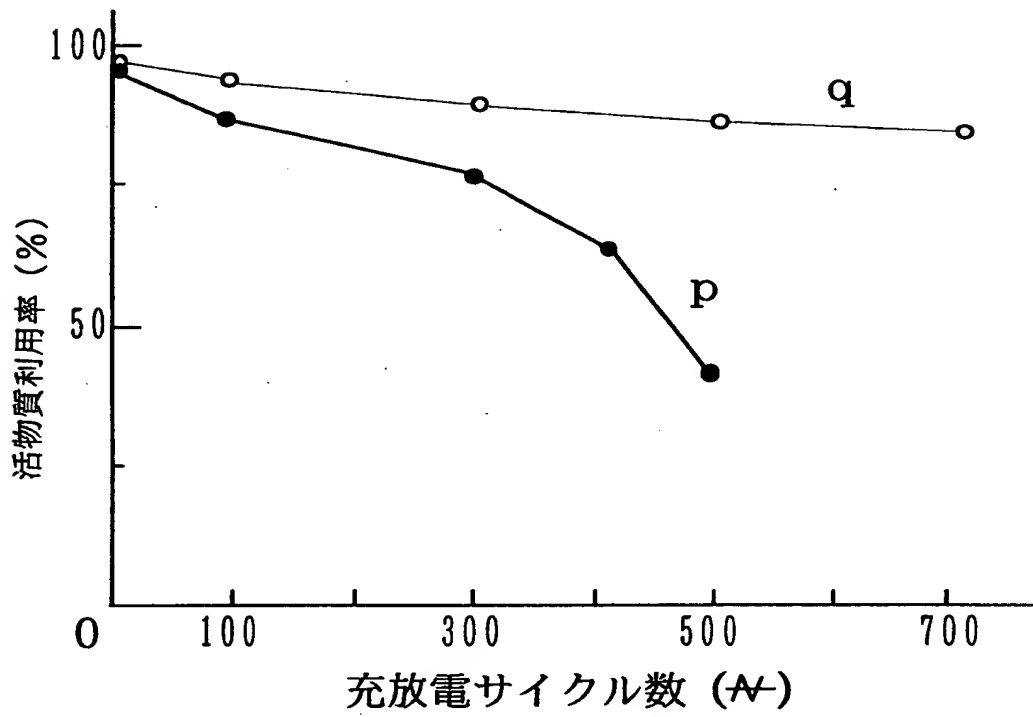
【図 7】



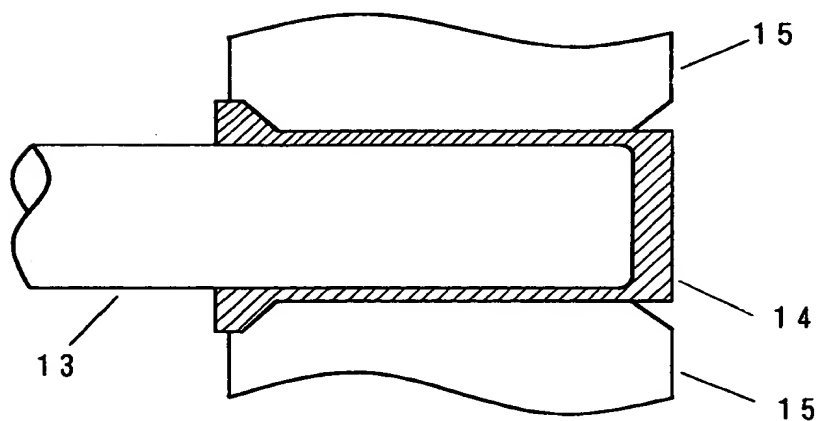
【図 8】



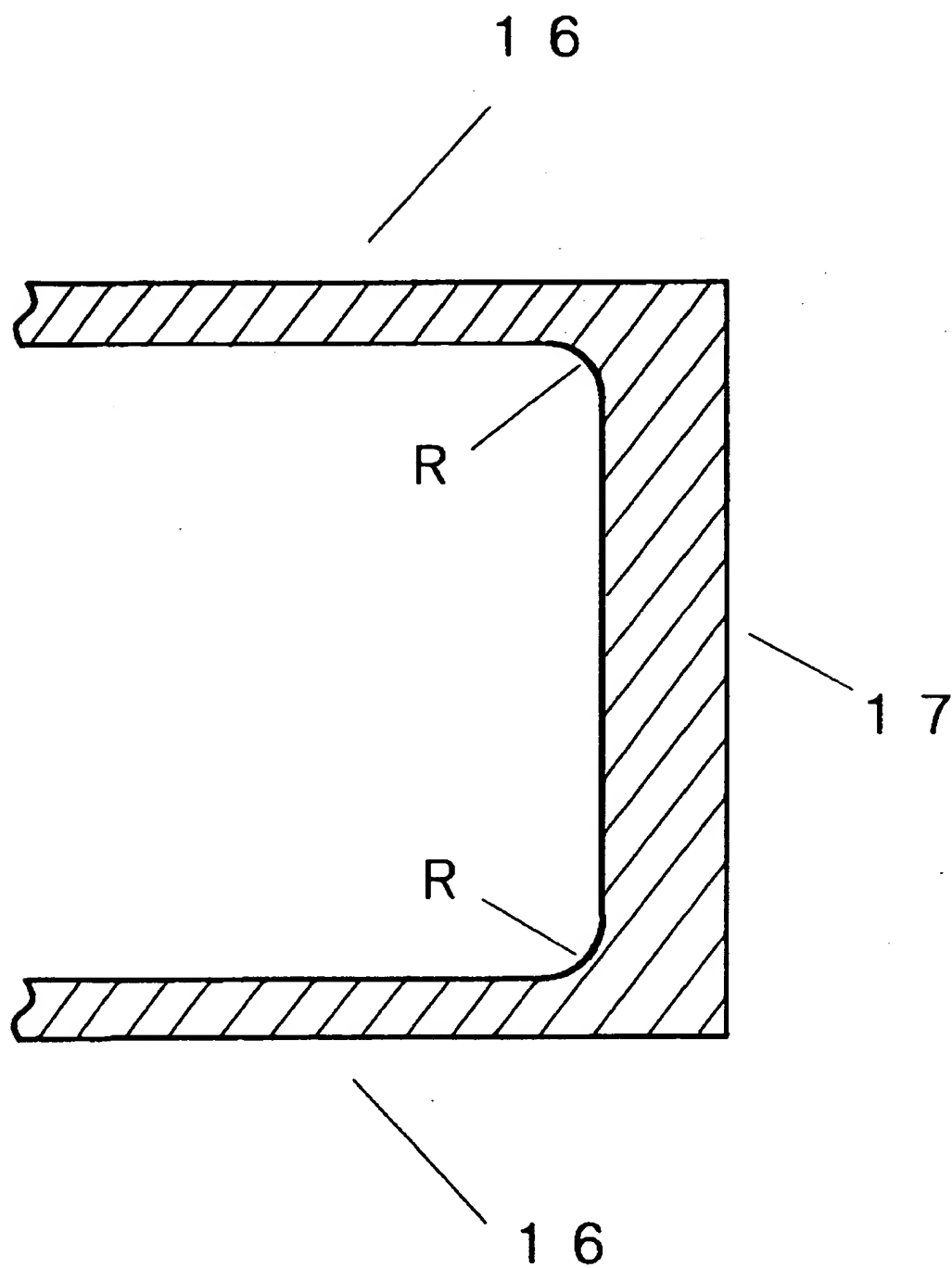
【図 9】



【図 1 0】



【図11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、電極において上記の課題である活物質等の粉末の保持性及び集電性が焼結式及び3DM式の電極と同等であり、高率放電特性やサイクル寿命に優れ、且つ、軽量で低コストである電極とその製造法を提供し、さらにその電極を用いることによる軽量の二次電池を提供すること。

【解決手段】 ニッケル箔に、凹凸部を機械的に加工して三次元化した電極基体を作成し、これに活物質等を充填し、上記凹凸部を一方向に傾斜するように加圧加工した電極を作製する。さらに上記電極を用いて二次電池用電極を作成する。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-318407
受付番号	50001348549
書類名	特許願
担当官	松田 伊都子 8901
作成日	平成12年10月20日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	500407983
【住所又は居所】	大阪府大阪市天王寺区上汐3丁目8番10号
【氏名又は名称】	松本 功

【特許出願人】

【識別番号】	000005913
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町1丁目2番1号
【氏名又は名称】	三井物産株式会社

【代理人】

【識別番号】	100104581
【住所又は居所】	大阪府吹田市江坂町1丁目23番43号 ファサード江坂ビル 宮崎国際特許事務所
【氏名又は名称】	宮崎 伊章

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [500407983]

1. 変更年月日 2000年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市天王寺区上汐3丁目8番10号
氏 名 松本 功

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005913]

1. 変更年月日 1990年 9月 7日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区大手町1丁目2番1号
氏 名 三井物産株式会社